

# **Prodn. of methyl ester(s) of fatty acids - by esterification of corresp. fatty acids with methanol, at elevated temp. and pressure**

**Patent Number : SU-671223**

*International patents classification : C07C-069/24 C07C-067/08*

**• Abstract :**

SU-671223 A Esterification of 7-9C fraction or 10-16C fraction of fatty acids with methanol, at elevated temp. and pressure, is conducted at 125-135 deg.C and pressure 7-10 at. and at molar ratio of fatty acids to methanol as 1:2, with subsequent removal of water and additional esterification of remaining reaction mixt. with methanol, at temp. 125-135 deg.C and pressure 7-10 at., and at the molar ratio of reaction mass to methanol as 1:1. The mixt. of methanol and synthetic fatty acids at ratio as above, is supplied into 1st esterification reactor and esterified under conditions as above for 6 hrs., then the prods. pass to distn. column, where water and methanol are sepd. at atmos. pressure and temp. at the bottom of column 120-130 deg.C, and sepd. methyl ester(s) are mixed with equimolar amt. of methanol, heated to reaction temp. and supplied to 2nd esterification reactor, where they are again esterified for 6 hrs.

The method simplifies process technology owing to use of reduced temp. and pressure, elimination of need for use of acid-resistant equipment and redn. of number of side reactions.

USE/ADVANTAGE - As improved method of prodn. of methyl esters of fatty acids, used in synthesis of primary alcohols, alkylamides, plasticisers etc. The method simplifies process technology. Bul.39/23.10.9 (Dwg. 0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : SU-671223 AI 19921023 DW1993-39 C07C-

069/24 4p \* AP: 1976SU-2430950 19761215

Priority n° : 1976SU-2430950 19761215

Covered countries : 1

Publications count : 1

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (DYSH/) DYSHLOVOI V I

Inventor(s) : DYSHLOVOI VI; LOGVINOVA NI; MAKAROV SV

**• Accession codes :**

Accession N° : 1993-309881 [39]

Sec. Acc. n° CPI : C1993-138140

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A08-P04 E10-G02H

Derwent Classes : A60 E19

Compound Numbers : 9339-E4101-P

**• Update codes :**

Basic update code :1993-39

**Others :**

API Access. Nbr

API 9354788

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

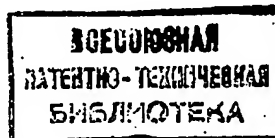


СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 671223A1

(51) С 07 С 69/24, С 07 С 67/08

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО СССР  
(ГОСПАТЕНТ СССР)



# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

## И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 2430950/04  
(22) 15.12.76  
(46) 23.10.92. Бюл. № 39  
(72) В.И. Дышловой, С.В. Макаров,  
В.И. Бавика, Р.А. Горбачева, Н.И. Лог-  
винова, В.Ф. Смовж, Е.С. Карюкин,  
А.Ш. Юсупов и А.С. Садыков  
(53) 547.458.82.07 (088,8)

(56) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛОВЫХ  
ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ путем этерифи-  
кации фракции жирных кислот, содер-  
жащей  $C_7-C_9$  или  $C_{10}-C_{16}$  метанолом

2

при нагревании и повышенном давле-  
нии, отличающийся тем,  
что, с целью упрощения технологии  
процесса, этерификацию проводят при  
температуре  $125-135^{\circ}C$  и давлении  
7-10 ати, при молярном соотношении  
жирные кислоты : метанол - 1:2 с по-  
следующим удалением воды и доэтери-  
фикацией оставшейся реакционной  
массы метанолом при температуре  
 $125-135^{\circ}C$  и давлении 7-10 ати, при  
молярном соотношении реакционная  
масса : метанол 1:1.

Изобретение относится к улучшен-  
ному способу получения метиловых  
эфиров жирных кислот, применяемых  
для производства первичных спиртов,  
алкиламидов, пластификаторов и т.д.

Известны способы этерификации  
жирных кислот метиловым спиртом в  
присутствии серной кислоты или дру-  
гих кислых катализаторов.

При каталитической этерификации  
возникает ряд трудностей, связан-  
ных с необходимостью применения кис-  
лотоупорной аппаратуры. Кроме того,  
этот процесс сопровождается побочными  
реакциями, приводящими к потере син-  
тетических жирных кислот (СЖК) и  
ухудшению цвета продуктов этерифи-  
кации.

Побочные реакции обусловлены на-  
личием в жирных кислотах ненасыщен-  
ных кислот, которые взаимодействуют  
с серной кислотой по месту двойных

связей. Образующиеся при этом про-  
дукты загрязняют эфиры.

Наиболее близким к описываемому  
изобретению по технической сущности  
и достигаемому результату является  
способ термической этерификации  
фракции жирных кислот, содержащей  
 $C_7-C_9$  или  $C_{10}-C_{16}$  парообразным или  
жидким метанолом при температуре  
 $300^{\circ}C$  и давлении от 0 до 300 ати.

При парообразном способе этери-  
фикации процесс осуществляется при  
температуре  $300^{\circ}C$  и давлении 0-8 ати.  
Степень превращения составляет 70,5-  
83,1%.

При этерификации в жидкой фазе,  
при соотношении жирные кислоты : ме-  
танол 1-7 степень превращения сос-  
тавляет 93-95%. ( $T = 200-300^{\circ}C$  и  $P =$   
 $= 150-300$  ати).

При увеличении соотношения мета-  
нол : синтетические жирные кислоты

BEST AVAILABLE COPY

(19) SU (11) 671223A1

(СЖК) до 33,5 : 1 конверсия достигает 99,5%.

Известный способ характеризуется применением высоких температур и давления, большого избытка метанола, а также низкой степенью этерификации (превращения).

Целью данного изобретения является упрощение технологии процесса.

Поставленная цель достигается описываемым способом получения метиловых эфиров жирных кислот этерификацией фракции жирных кислот, содержащей  $C_7-C_9$  или  $C_{10}-C_{16}$  метанолом при температуре 125-135°C и давлении 7-10 ати при мольном соотношении кислота : метанол 1:2.

Затем воду удаляют, а оставшуюся реакционную массу доэтерифицируют метанолом при тех же условиях, т.е. температуре 125-135°C и давлении 7-10 ати при мольном соотношении реакционная масса : метанол 1:1.

Выход метиловых эфиров составляет 98-98,8%.

Отличительными признаками заявляемого способа является проведение этерификации при температуре 125-135°C и давлении 7-10 ати при соотношении фракция кислот : метанол 1:2 с последующим удалением воды и доэтерификацией оставшейся реакционной массы метанолом в соотношении 1:1 при температуре 125-135°C и давлении 7-10 ати, что позволяет упростить технологию процесса.

Технология способа состоит в следующем.

Смесь метанола и жирных синтетических кислот, взятые в мольном соотношении 2:1, подавали в 1-ый этерификатор и выдерживали в течение 6 ч при температуре 130°C и давлении 8-9 ати. Далее реакционную массу из первого этерификатора через дроссельный вентиль подавали в отгонную колонну, где при атмосферном давлении и темпе-

ратуре низа колонны 120-130°C отгоняли пары реакционной воды и метанола. Полученные метиловые эфиры анализировали на полноту этерификации, затем смешивали с эквимолярным количеством метанола, подогревали до температуры 130°C и подавали во 2-ой этерификатор, где при давлении 8-9 ати выдерживали в течение 6 ч. Полученные эфиры выделяли вышеуказанным способом и анализировали на полноту этерификации.

Пример 1. 10 кг синтетических жирных кислот  $C_7-C_9$  насосом-дозатором подавались на смешение с метанолом, который брался в 2-х кратном молярном избытке от стехиометрического и смесь с заданной производительностью поступала через подогреватель, где подогревалась до 130°C, в первый этерификатор.

Температура в этерификаторе поддерживалась 130±5°C, давление при этом составляло 8-9 ати. Время пребывания реагентов в зоне реакции составляло 6 часов, начиная от момента подогрева в подогревателе.

Из последней секции этерификатора реакционная масса поступала через дроссельный вентиль в отгонную колонну, где при атмосферном давлении и температуре низа колонны 120-130°C отгонялись пары метанола и воды. Полученные метиловые эфиры анализировались на полноту этерификации и затем насосом подавались на смешение с метанолом, количество которого соответствовало кратному количеству по отношению к исходным СЖК  $C_7-C_9$  и далее через подогреватель, температура в котором составляла 130°C, смесь поступала во второй этерификатор. Температура во втором этерификаторе поддерживалась в пределах 130±5°C, давление составляло 8-9 ати. Время пребывания реагентов в зоне реакции от подогревателя до выхода из этерификатора составляло 6 ч.

Расход и выход продуктов, в кг:

По стадии этерификации:			
Взято: СЖК $C_7-C_9$	10,0	Получено: Метиловые эфиры СЖК	
метанол	4,5	$C_7-C_9$	9,86
		СЖК $C_7-C_9$	1,02
		метанол	2,5
		вода	1,12

BEST AVAILABLE COPY

## По стадии доэтерификации

Взято:	метиловые эфиры	Получено:	метиловые эфиры СЖК
СЖК $C_7-C_9$	9,86	$C_7-C_9$	10,76
СЖК $C_7-C_9$	1,02	СЖК $C_7-C_9$	0,19
метанол	2,28	метанол	2,10
		вода	0,12

Пример 2. Для переработки были использованы синтетические жирные кислоты фракции  $C_{10}-C_{16}$ . Условия этерификации и установка те же,

10

что и в примере 1, время этерификации составляло по 4 ч на каждой стадии. Расход и выход продуктов, кг:

## По стадии этерификации

Взято:	СЖК $C_{10}-C_{16}$	Получено:	метиловые эфиры СЖК
метанол	3,02	$C_{10}-C_{16}$	9,8
		СЖК $C_{10}-C_{16}$	0,8
		метанол	1,63
		вода	0,79

## По стадии доэтерификации

Взято:	метиловые эфиры	Получено:	метиловые эфиры
СЖК $C_{10}-C_{16}$	9,8	СЖК $C_{10}-C_{16}$	10,52
СЖК $C_{10}-C_{16}$	0,8	СЖК $C_{10}-C_{16}$	0,12
метанол	1,2	метанол	1,1
		вода	0,06

Пример 3. Для переработки использовалась олеиновая кислота. Условия этерификации и установка те же,

что в примере 1, время этерификации составила по 3 ч на каждой стадии.

30

Расход и выход продуктов, в кг:

## По стадии этерификации

Взято:	олеиновая кислота	Получено:	метиловые эфиры олеиновой кислоты
метанол	2,24	олеиновая кислота	9,6
		олеиновая кислота	0,85
		метанол	1,21
		вода	0,58

## По стадий доэтерификации:

Взято:	метиловые эфиры олеиновой кислоты	Получено:	метиловые эфиры олеиновой кислоты
олеиновая кислота	9,6	олеиновая кислота	10,28
метанол	0,85	олеиновая кислота	0,2
	0,96	метанол	0,89
		вода	0,04

В табл. представлены качественные характеристики продуктов этерифика-

50

ции, полученных по предлагаемому способу.

Результаты термической эстерификации синтетических жирных кислот, фракции  $C_7-C_9$ ,  
 $C_{10}-C_{16}$  и олеиновой кислоты метиловым спиртом

Наименование кислот	Исходные качественные показатели			Качественные показатели продуктов после I-го эстерификат.			Качественные показатели продуктов после II эстерификат.		
	кислотное число, мгКОН/г	эфирное число, мгКОН/г	молное число, г $I_2$ /100 г	кислотное число, мгКОН/г	эфирное число, мгКОН/г	степень эстерификации, %	кислотное число, мгКОН/г	эфирное число, мгКОН/г	степень эстерификации, %
1. Синтетические жирные кислоты фракции $C_7-C_9$	392	2,4	-	39,8	322,5	89,8	7,1	352,4	98,1
2. Синтетические жирные кислоты фракции $C_{10}-C_{16}$	265	3,1	-	21,0	231,2	92,0	3,2	248,1	98,8
3. Олеиновая кислота	196,5	1,9	88,6 <sup>*)</sup>	16,3	173,1	91,5	4,0	185,7	98,0

<sup>\*)</sup> Молное число, метиловых эфиров олеиновой кислоты после эстерификации до глубины 98% было равно 84,0 г. моля/100 г, что близко к теоретическому

BEST AVAILABLE COPY

Редактор Е.Гиринская      Составитель Техред М.Моргентал      Корректор Т.Палий

Заказ 4571      Тираж      Подписное  
ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г.Ужгород, ул. Гагарина, 101